

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-1724

(43)公開日 平成9年(1997)1月7日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 9/00			B 3 2 B 9/00	A
A 6 1 L 2/16			A 6 1 L 2/16	Z
9/18			9/18	
B 0 5 D 7/24	3 0 2		B 0 5 D 7/24	3 0 2 Y
	3 0 3			3 0 3 B
審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-172964

(22)出願日 平成7年(1995)6月16日

(71)出願人 000109255

チタン工業株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の25

(71)出願人 000006242

松下精工株式会社

大阪府大阪市城東区今福西6丁目2番61号

(72)発明者 栗原得光

山口県宇部市大字小串1978番地の25 チ  
ン工業株式会社内

(72)発明者 森光廣一

山口県宇部市大字小串1978番地の25 チ  
ン工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 千田 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二酸化チタンを含有したシリカ膜を有する物品

## (57)【要約】

【目的】 優れた光触媒効果を有し、基体との付着性及び耐候性に優れた、二酸化チタンを含有するシリカ膜を有する物品の提供。

【構成】 基体、基体表面に作製された樹脂層、及び二酸化チタンを含有し樹脂層上に固定されたシリカ膜を有する物品、およびケイ酸エステル、水および任意の有機溶剤の溶液に二酸化チタンを分散させた塗料で、基体表面に作製された樹脂層表面を被覆後、400℃以下で加熱処理する前記物品の製造方法。

図面代用写真



50 μm

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体、基体表面に作製された樹脂層、及び二酸化チタンを含有し樹脂層上に固定されたシリカ膜を有する物品。

【請求項 2】 基体がアルミニウム、鉄、ニッケル及び銅から成る群より選ばれる少なくとも 1 種を主成分とする金属材料、ガラス、セラミックス、樹脂、布、繊維、またはこれらの組み合わせから選択される請求項 1 記載の物品。

【請求項 3】 ケイ酸エステルおよび水に二酸化チタンを分散させた塗料で、基体表面に作製された樹脂層表面を被覆後、400℃以下で加熱処理する、請求項 1 の物品の製造方法。

【請求項 4】 ケイ酸エステル、水及び有機溶剤に二酸化チタンを分散させた塗料で、基体表面に作製された樹脂層表面を被覆後、400℃以下で加熱処理する、請求項 1 の物品の製造方法。

【請求項 5】 前記塗料が、二酸化チタン 100 重量部に対して、ケイ酸エステル 20～5000 重量部、有機溶剤 0～1000 重量部及び水 10～1100 重量部の割合で混合、分散させた塗料である請求項 3 または 4 項記載の物品の製造方法。

【請求項 6】 基体、基体表面に作製された樹脂層、及び二酸化チタンを含有し樹脂層上に固定されたシリカ膜を有する脱臭剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は日常生活において発生する各種悪臭ガスや有害ガス、水中の有害化合物、油分等の分解、除去及び殺菌等に有用な物品に関し、具体的には紫外線照射によって光触媒活性を示し、各種有機物及び無機物の分解効果の高い活性物質である二酸化チタンを含むシリカ膜を、樹脂層を介して基体上に形成した物品に関する。得られた物品表面のシリカ膜は、付着性、加工性及び耐候性に優れているという特徴を有する。

## 【0002】

【従来の技術】 二酸化チタンに紫外線を照射すると、光励起により価電子帯から伝導帯に電子が移行して、n 型半導体となり、各種化合物の分解及び殺菌効果を示すことは広く知られており、水中有機物の分解（『用水と廃水』、vol. 30 No. 10 (1988) p 943-948）、有機物分解や脱臭、殺菌（『表面』vol. 25 No. 8 (1987) p 477-495、『セラミックス』21 (1986) No. 4, p 326-333）などに使用できることが報告されている。しかし、実際に二酸化チタンの光触媒活性を、排気ガス中の有害ガスやタバコ、トイレ等の悪臭ガス、油分の分解除去及び殺菌等の目的で使用する場合、その使用勝手から、何らかの基体上に担持、固定することが必要である。

【0003】 光触媒用二酸化チタンを基体に担持させる方法として、例えば以下のものが提案されている。

(1) ニトロセルロース、ガラス、ポリ塩化ビニル、ナイロン、メタクリル樹脂、ポリプロピレン等の光透過性物質材料からなるフィルム状、ビーズ状、ボード状、繊維状等の形状の基体に酸化チタン微粉末を付着させる方法（特開昭 62-66861）

(2) 多孔性ガラス支持体にチタン（IV）テトラブトキシオキサイドのアルコール溶液を含浸し、加熱して、アナターゼ型の酸化チタンにすることによって多孔性ガラス支持体に保持・固定する方法（特開平 2-50154）

(3) 色素又は金属錯体などの光増感剤を側鎖として持つ多孔性高分子膜（例えばポリフッ化エチレン樹脂）中に圧入、含浸、付着等の方法により、半導体触媒粉末を保持・固定する方法（特開昭 58-125602）

(4) ポリプロピレン繊維あるいはセラミックスからなる濾過フィルターに酸化チタンを担持する方法（特開平 2-68190）

(5) 石英、ガラス、プラスチックの繊維のからみの中に酸化チタン粉末を保持・固定しその両面を光透過性のガラスでおさえつける方法（アメリカ特許 4888101）

(6) アルミナ基板に白金をスパッタリング法により固着させ、その上にアナターゼ型の酸化チタン粉末とメチルメタクリレートとの有機溶媒溶液との混合分散液をスピコーティング法により塗着し、しかるのちに結着剤としてのメチルメタクリレートを加熱分解するとともに、アナターゼ型の酸化チタンをルチル型の酸化チタンにする方法（Robert E. Hetrick, Applied Physics Communications, 5, (3), 177-187 (1985)）

(7) ポリエステル布の表面に酸化チタンを低温溶射方法で溶射担持する方法（桜田司、表面技術 41 巻、10 号、P 60 (1990)）

【0004】 上記の公知の光触媒二酸化チタンの基体への担持方法には、それぞれ以下の欠点があった。

(1), (3), (4), (5) などの有機物をバインダーとする固定では、二酸化チタンの光触媒作用で大部分の有機物が分解されるので、長期使用時の固定は信頼性が無い。(2)の方法は、高価な有機チタン化合物を原料とする上に、破損し易いガラスに直接担持させているため、強度の信頼性が無い。また(6), (7)の方法は固定の際に非常に高温になり、二酸化チタンの高い光触媒活性が失われるので好ましくない。その他、よく使用される方法として、単に無機多孔質体、繊維にスラリー状の二酸化チタンを含浸、担持させる方法、及びシリカ系、アルミナ系等のアルカリ塩を加水分解や加熱溶融させたバインダーを使用する方法等があるが、前者では二酸化チタン粒子が固定されていないために、振動、衝

撃で容易に脱落するし、後者では触媒を固定するためのバインダーによって、触媒表面が被覆されて活性が大部分失われるという問題があった。更にこれらの方法では耐熱性等が必要とされるため、使用できる基体の種類も制限され、広い面への固定や加工が困難なために、コストがかさむ一方、光エネルギーを充分に利用できないという問題があった。この問題は二酸化チタン以外の光触媒や、更に吸着剤、殺菌剤等の高活性物質全てに共通のものである。二酸化チタンが紫外線照射により、各種有機物及び無機物を分解、殺菌効果を示すことは従来から知られているが、これを実用化するに際して、触媒活性を低下させることなく、強度に優れ、安価で、取り扱いが容易な固定方法が望まれていた。

#### 【0005】

【発明が解決すべき課題】本発明は上記の問題を解決することを目的とし、二酸化チタンの光触媒活性を用いて、アセトアルデヒド、メルカプタン等の悪臭ガス、 $\text{NO}_x$ 等の有害ガス、農薬等の有害物質、環境汚染物質、油分の分解除去及び殺菌効果に優れた、加工性及び耐候性に優れた物品を提供することにある。

#### 【0006】

【問題を解決するための手段】本発明者らは上記の目的を達成するために鋭意研究を行った結果、ケイ酸エステルと水及び任意の有機溶剤とを混合した中に二酸化チタンを分散させた塗料を、基体の表面に作製した樹脂層上に塗布してシリカ膜を形成した、基体、基体表面に作製された樹脂層、及び二酸化チタンを含有し樹脂層上に固定されたシリカ膜を有する物品は、紫外線の照射による光触媒効果でアルデヒド、メルカプタン等の悪臭ガス、油分の除去及び殺菌性に優れた効果を示すこと、及びアルミ板や樹脂等の耐熱性の無い基体に適用した場合にも、付着性、加工性及び耐候性に優れていることを見い出して本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、基体、基体表面に作製された樹脂層、及び二酸化チタンを含有し樹脂層上に固定されたシリカ膜を有する物品に関する。基体は、その表面に樹脂層を形成させる事ができるものであればどのようなものでも良いが、好ましくは、アルミニウム、鉄、ニッケル及び銅から成る群より選ばれる少なくとも1種を主成分とする金属材料、ガラス、セラミックス、樹脂、布、繊維、またはこれらの組み合わせから選択される。基体表面に作られる樹脂層の種類は、基体への付着性及び二酸化チタンを分散させた塗料への溶解性があれば、エポキシ、アクリル、ウレタン樹脂等、通常の塗料用樹脂等、何でも使用し得る。中でもアクリル及びエポキシ樹脂が好ましく、エポキシ樹脂が多種の基体に対する接着性が強いので特に好ましい。エポキシ樹脂としては、ビスフェノールAタイプ、ノボラックタイプ、脂肪族タイプの樹脂のいずれも使用できる。エポキシ樹脂のタイプ、及び硬化剤の種類は使用する基体の種類およ

び要求性能に応じて適宜選択できる。また樹脂に顔料をいれて着色させたり、紫外線吸収剤を添加して耐光性を向上させることも可能である。樹脂層の厚みは $1\mu\text{m}$ 以上あれば十分である。

【0008】本発明のシリカ膜の製造において使用される光触媒用の二酸化チタンはアナターゼ型が好ましく、比表面積は $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上がさらに好ましい。また二酸化チタン粒子径は塗膜強度のためには $1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下である。二酸化チタンには、W、Sn、S、Mo、V、Mn及びZn等の触媒活性を向上させる金属酸化物を含有させることも好ましい。さらに二酸化チタン以外の光触媒も同様に固定したり、用途に合わせて有色顔料を添加することで自由に彩色することもできる。またシリカ膜には銀、銅、亜鉛等の抗菌物質や他の機能性物質を含有させることもできる。本発明の物品において、シリカ膜は、樹脂層を介して基体に固定されている。シリカ層は、シリカゾルの脱水、溶剤の蒸発による体積の収縮で、数 $\mu\text{m}$ から数十 $\mu\text{m}$ 以上のブロックに分かれるため、例えばシリカ膜を固定した金属板を曲げて加工したり、シリカ膜を固定した布を畳む等の変形をさせても、その変形を吸収できるので、剥離が起こりにくいという特徴がある。シリカ膜の厚さが大きくなると、強度が下がる傾向にあるので、膜厚は $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。シリカ膜中の二酸化チタンの割合は、 $10\sim90$ 重量%が好ましく、より好ましくは $20\sim85$ 重量%、最も好ましくは $40\sim80$ 重量%である。なお、基体表面に樹脂層を設ける方法、および樹脂層上にシリカ層を設ける方法としては公知の方法が使用できるが、基体の形状に応じて、塗布、吹き付け、浸漬等の適当な塗装方法を選択できる。

【0009】本発明はさらに、上記物品の製造方法であって、ケイ酸エステル、水および任意の有機溶剤に、二酸化チタンを分散させた塗料を、基体表面に作製された樹脂層上に成膜後、 $400^\circ\text{C}$ 以下で加熱処理する製造方法を提供する。ケイ酸エステルとしては公知のいずれのものも使用できるが、ケイ酸メチル、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチルが好ましく、ケイ酸エチルが最も好ましい。有機溶剤は、親水性の二酸化チタン粒子、およびケイ酸エステルの加水分解で生成するシリカゾルと親和し易く、ケイ酸エステル及びその分解生成物であるアルコールと混和し、かつシリカ膜を基体に良好に接着させるために樹脂層を溶解できることが必要である。またケイ酸エステルの加水分解で生じるアルコールが樹脂層を溶解できる性質を有し、かつその量が充分である場合には溶剤は加える必要はない。溶剤の種類は使用する樹脂層の種類に応じて、適当な溶解性を有するものを適宜選択できるが、代表的なものとしては、セロソルブ類、カルビトール類、アルコール類が挙げられる。セロソルブ類ではアルキル基を有するものが好ましく、特にブチル基を

有するブチルセロソルブが好ましい。カルビトール類では、カルビトールおよび酢酸カルビトールが好ましい。アルコール類ではエタノール、ブタノールが好ましい。塗料に添加する水はケイ酸エステルの加水分解に使用されるものであるが、塗料中での二酸化チタンの分散性、塗膜強度を上げるためには塗料pHは酸性が好ましく、pH4以下がより好ましく、pH2以下が特に好ましい。塗料pHを低下させる方法としては、二酸化チタン粒子の表面に硫酸根を付着させたり、二酸化チタン自体の酸性が弱い場合、水に少量の酸を添加して塗料pHを下げるのが好ましい。水に添加する酸は塩酸、硫酸、硝酸等いずれも使用できる。

【0010】シリカ膜を作製するための塗料の配合割合は、二酸化チタン100重量部に対し、ケイ酸エステルとしてケイ酸エチルを使用した場合、ケイ酸エチルは30~3200重量部、好ましくは60~1400重量部、更に好ましくは80~520重量部であり、ケイ酸エステルとしてケイ酸メチル、ケイ酸ブチルを使用した場合、好ましい量はそれぞれの分子量の比に対応した係数、0.73、1.54をケイ酸エチルでの数値に乘じた値となる。溶剤は0~1000重量部、好ましくは0~500重量部、また水は10~1100重量部、好ましくは20~500重量部、更に好ましくは30~200重量部である。上記の配合割合において、二酸化チタンが該配合割合より少なくなると、膜としての光触媒活性が低くなり、多くなるとシリカ膜の付着性、強度が劣るので好ましくない。塗布した後の加熱処理は樹脂層及び基体の酸化、変質及び変形が生じない温度範囲で行うことが好ましい。一般的には400℃以下が好ましいが、100℃以下ではシリカゾルのゲル化に長時間を要し、膜強度を得にくいので、100~400℃が更に好ましい。尚、塗膜を60℃以上の温水で洗浄して、遊離シリカ、樹脂等を除去した後、紫外線を照射して二酸化チタン粒子表面に付着した樹脂を分解しておくことで触媒活性が一段と強くなる。

【0011】二酸化チタンを光触媒として用いる場合は、通常、平坦な基体上に層状に担持したり、又は多孔質体内壁に分散担持することが多いが、層の下部や多孔質体内部まで届く光エネルギーの割合は少なく、効率を上げるには二酸化チタン微粒子を薄く広げて固定するのが好ましいので、二酸化チタンを塗料として基体に塗布し、塗膜として固定することが望ましい。本発明にかかる製造方法においては、ケイ酸エステルを加水分解して得られるシリカゾルとアルコールに有機溶剤を加えることで、塗料としての粘度、分散性、乾燥速度が改善されるばかりでなく、基体表面に作製された樹脂層表面を溶解し、シリカと樹脂が混ざり合った層を作ること、シリカ層を樹脂層上に強固に固定することに成功した。しかも、二酸化チタン自体はシリカ膜中に固定されるので、樹脂と直接触れないという効果が得られるため、

光触媒効果による樹脂の劣化が防がれる。なお、シリカ層を形成するに際して、二酸化チタン、シリカゾルからなる塗料にあらかじめ樹脂を溶解させたものを基体に塗布して、樹脂による固定を行うことも考えられるが、この方法によると、十分な固定強度を得るためには最初の樹脂添加量を多くする必要があり、その結果、塗膜中の二酸化チタン、シリカの割合が減少して、光触媒活性、膜強度とも劣ったものとなるので好ましくない。

【0012】本発明にかかる物品は脱臭剤として好適に使用される。すなわち、本発明はその一態様として、基体、基体表面に作製された樹脂層、及び二酸化チタンを含有し樹脂層上に固定されたシリカ膜を有する脱臭剤を提供する。本発明の物品におけるシリカ膜は、ケイ酸エステルの加水分解で生成したシリカゾルからの脱水やアルコールの蒸発、及び有機溶剤の蒸発で多孔質となり、包含された二酸化チタン粒子が雰囲気中のガス、表面に付着した油分、細菌等と接触し易いため、これらを効率よく分解することができる。なお、NO<sub>x</sub>、アンモニア、硫化水素等の無機ガスや農薬、油等の分解及び他の菌類、藻類に対する殺菌、除去などが、二酸化チタンの光触媒効果として公知であり、脱臭効果が得られる場合には、光触媒効果として知られているその他の効果も同時に得られることは明かである。以下に実施例を挙げて、本発明の内容をより詳細に説明するが、これら実施例はあくまでも例示であり、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

#### 【0013】実施例1

二酸化チタン（アナターゼ型 比表面積60m<sup>2</sup>/g 平均粒子径0.1μm）6g、ケイ酸エチル 9g、塩酸0.5モル/リットルの水3g及びブチルセロソルブ6gを、3mmφのガラスビーズ 90gとともに120ミリリットルのマヨネーズ瓶に仕込み、レッドデビル社製のペイントコンディショナーで10分間分散、混合して、シリカゾルを含有する塗料とした。スカイアルミニウム（株）製スカイコート（カラーアルミニウム板）60mm×150mm×0.5mmのエポキシ樹脂塗布面に上記の塗料を2ミルのドクターブレードで塗布した。一昼夜風乾後、150℃で焼き付けしてシリカ膜を作製した。塗膜厚は走査型電子顕微鏡観察より約20μmで、単位面積当たりの塗膜重量は約2mg/cm<sup>2</sup>、二酸化チタン重量は約1.5mg/cm<sup>2</sup>であった。この膜は、JIS-K5400の方法により塗膜の付着性、硬さを調べたところ、付着性は評価点10で、鉛筆硬度3H以上であった。またアルミニウム基体を180度折り曲げたが、シリカ膜は剥離しなかった。塗膜面の手触りは滑らかであるが、図1に示す電子顕微鏡観察ではシリカ塗膜面は約10μm角に分かれており、このことが基体の変形を吸収するのに役立っていると考えられる。

【0014】塗膜面を5cm×1cm切り出して120

ミリリットルのガラス製瓶に入れ、アセトアルデヒドを瓶内のガス濃度が1000ppmになる量まで注入し、瓶の外から波長350nmの紫外線を4.0-4.4mW/cm<sup>2</sup>で、1時間照射した後、瓶内の空気を柳本製作所製ガスクロマトグラフG3800（検出器FID）で測定したところ、アセトアルデヒド濃度は0ppmになった。同様に、酢酸50ppmは、1時間の紫外線照射で0ppmとなった。トリメチルアミン1000ppmは、1時間の紫外線照射で0ppmとなった。エチルメルカプタン1000ppmが、1時間の紫外線照射で60ppmとなった。ジメチルスルフィド50ppmが、1時間の紫外線照射で0ppmとなった。第3表に、アセトアルデヒド、エチルメルカプタンについて、今回の紫外線照射による除去データを示す。尚、ガラス製試験管に塗膜5cm×1cmを切り出したものと水20ミリリットルを入れて、室外に一週間放置したところ、塗膜を入れないものには藻の発生が見られたが、塗膜を入れたものには変化は無かった。

#### 【0015】実施例2～4

実施例1において基体を、スカイアルミニウム（株）スカイコート（カラーアルミ板）のポリエステル、アクリル、ビニル系樹脂塗布面とした膜を作製した。塗料組成を表1に、結果を表2に示す。

#### 【0016】実施例5～23

実施例1において二酸化チタンの種類、塗料の配合と、基体に塗布する樹脂の種類及び塗料の塗布方法等を変えた膜を作製した。これらの塗料組成を第1表に、結果を第2表に示す。また、実施例6～8について実施例1と同様に、紫外線照射によるアセトアルデヒド、エチルメルカプタン除去データを第3表に示す。

#### 実施例24、25

基体をポリプロピレン布、繊維とした膜を作製した。これらは鉛筆による試験は不適切であるので、これに替えて100回以上の曲げ、洗濯機での洗濯を行ったが膜の剥離による重量減少は認められなかった。

#### 【0017】比較例1

\*

\* 実施例1においてブチルセロソルブを使用しない他は同様にしてシリカ膜を作製したところ、塗膜は乾燥と同時に、剥離した。

#### 比較例2

実施例1において、ケイ酸エチルの加水分解のために添加する水の酸濃度を下げ、塗料pHを8としたところ、塗料中で触媒粒子が凝集し、塗膜は剥離した。

#### 比較例3

実施例5において、基体に樹脂を塗布していないアルミニウム板を使用したところ、塗膜は剥離した。また、アルミニウム板が腐食した。

#### 比較例4

実施例1において、二酸化チタン、ケイ酸エチル、塩酸0.5モルを添加した水及びブチルセロソルブの比率を、6/1/1/6と二酸化チタンの割合を多くしたところ、塗膜は剥離した。

#### 比較例5

実施例5において、予めエポキシ樹脂を10%溶解させた塗料をアルミニウム板に塗布したところ、塗膜は剥離し、アルミニウム板は腐食された。

#### 比較例6～8

アルミニウム板に、二酸化チタンをアクリル、アクリルメタクリン及びウレタン樹脂に分散させた塗料を塗布した。アクリル、ウレタン樹脂の場合、膜の強度が無い上に、12時間の紫外線照射により、膜が粉化した。またアクリルメタクリン樹脂の場合、塗膜に光触媒活性は認められなかった。

#### 比較例9

更に実施例1に使用した触媒用二酸化チタン粉末を10mg（5cm×1cmの塗膜面に含まれるのと同量）について、同様にしてアセトアルデヒドの分解試験を行ったところ、濃度の減少速度は実施例1とほぼ同等であった。

#### 【0018】

#### 【表1】

表 1

実施例	塗料組成			
	二酸化チタン	ケイ酸エチル	水	溶剤
1	6g	9g	塩酸0.5モル/l	ブチルセロソルブ
2	6g	9g	塩酸0.5モル/l	ブチルセロソルブ
3	6g	9g	塩酸0.5モル/l	ブチルセロソルブ
4	6g	9g	塩酸0.5モル/l	ブチルセロソルブ
5	6g	6g	硝酸0.5モル/l	ブタノール
6	6g	12g	硫酸1.0モル/l	ブタノール
7	6g	15g	硫酸1.0モル/l	ブタノール
8	6g	18g	硫酸1.0モル/l	ブチルセロソルブ
9	6g	18g	塩酸0.5モル/l	ブタノール
10	6g	24g	塩酸0.5モル/l	メチルエチルケトン
11	6g	9g	塩酸0.5モル/l	酢酸カルビトール
12	6g	9g	塩酸0.5モル/l	カルビトール
13	6g	9g	塩酸0.5モル/l	エチルセロソルブ
14	6g	9g	塩酸0.5モル/l	酢酸セロソルブ
15	6g	12g	塩酸0.5モル/l	エタノール
16	6g	18g	塩酸0.5モル/l	エタノール
17	6g	9g	塩酸0.5モル/l	ブタノール
18	6g	6g	塩酸0.5モル/l	ブチルセロソルブ

表1のつづき

実施例	塗料組成		
	二酸化チタン	ケイ酸エチル	水
19	6 g	3 g	塩酸0.5モル/l 1 g
20	6 g	2 g	塩酸0.5モル/l 1 g
21	6 g	1.5 g	塩酸1.0モル/l 0.5 g
22	6 g	90 g	硫酸0.5モル/l 30 g
23	6 g	120 g	硫酸0.5モル/l 40 g
24	6 g	24 g	塩酸0.5モル/l 8 g
25	6 g	24 g	塩酸0.5モル/l 8 g
			ブチルセロソルブ 15 g
			ブチルセロソルブ 18 g
			ブチルセロソルブ 18 g
			—
			—
			ブチルセロソルブ 9 g
			ブチルセロソルブ 9 g

表1のつづき

比較例	塗料組成		
	二酸化チタン	ケイ酸エチル	水
1	二酸化チタン 6 g, ケイ酸エチル 9 g, 水 (塩酸0.5モル/l) 3 g		
2	二酸化チタン 6 g, ケイ酸エチル 9 g, 水 (塩酸0.01モル/l) 3 g, ブチルセロソルブ 6 g		
3	二酸化チタン 6 g, ケイ酸エチル 9 g, 水 (塩酸0.5モル/l) 3 g, ブチルセロソルブ 6 g		
4	二酸化チタン 6 g, ケイ酸エチル 1 g, 水 (塩酸0.5モル/l) 1 g, ブチルセロソルブ 6 g		
5	二酸化チタン 6 g, ケイ酸エチル 9 g, 水 (塩酸0.5モル/l) 3 g, エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) エポキシウェーター-ソルCD-550LA) 0.6 g, ブチルセロソルブ 6 g		
6	二酸化チタン 10 g, アクリル樹脂 (大日本インキ (株) アクリディック47-712) 2.5 g, トルエン 8 g		
7	二酸化チタン 10 g, アクリル樹脂 (大日本インキ (株) アクリディック47-712) 1.9 g, メラミン樹脂 (大日本インキ (株) スーパーベッカミンL-117-60) 0.6 g, トルエン 8 g		
8	二酸化チタン 10 g, ウレタン樹脂 (日本ポリウレタン (株) N3118) 2.4 g, イソシアネート樹脂 (日本ポリウレタン (株) コロネートHL) 1.6 g, トルエン 8 g		

【0019】

【表2】

表 2

実施例	基板	樹脂	塗布方法	剥離試験	鉛筆硬度
1	アルミニウム板	(スカイアルミニウム(株)製スカイコート(エポキシ系樹脂))	ドクターブレード	剥離しない	3H以上
2	アルミニウム板	(スカイアルミニウム(株)製スカイコート(アクリル系樹脂))	ドクターブレード	剥離しない	3H以上
3	アルミニウム板	(スカイアルミニウム(株)製スカイコート(ポリエステル系樹脂))	ドクターブレード	剥離しない	3H以上
4	アルミニウム板	(スカイアルミニウム(株)製スカイコート(ビニル系樹脂))	ドクターブレード	剥離しない	3H以上
5	アルミニウム板	エポキシ樹脂(大日本インキ(株)エピクロン850)、アミン系硬化剤B-065	ドクターブレード	剥離しない	3H以上
6	アルミニウム板	エポキシ樹脂(大日本インキ(株)エピクロン850)、フェノライトTD-447	ドクターブレード	剥離しない	3H以上
7	アルミニウム板	エポキシ樹脂(大日本インキ(株)エピクロン850)、スーパーベッカミンL-117-60、ベッコゾール1323-30EL	ドクターブレード	剥離しない	3H以上



表 2 の つづ き

実施例	基板	樹脂	塗布方法	剥離試験	鉛筆硬度
8	アルミニウム板	エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) ) エピクロン 850)、アミン系 硬化剤 EXB-353	ドクターブレード 4 ミル	剥離しない	3H 以上
9	ニッケル板	エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) ) エピクロン 830)、アミン系 硬化剤 B-065	ドクターブレード 2 ミル	剥離しない	3H 以上
10	銅板	エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) ) エピクロン N-665)、アミ ン系硬化剤 B-065	ドクターブレード 2 ミル	剥離しない	3H 以上
11	アルミニウム板	エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) ) エポキシウオーターゾル CD- 550LA)	ドクターブレード 2 ミル	剥離しない	3H 以上
12	アルミニウム板	エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) ) エポキシウオーターゾル CD- 550LA)	ドクターブレード 2 ミル	剥離しない	3H 以上
13	アルミニウム板	エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) ) エポキシウオーターゾル CD- 550LA)	ドクターブレード 2 ミル	剥離しない	2H 以上

17

18

表 2 の つづ き

実施例	基板	樹脂	塗布方法	剥離試験	鉛筆硬度
14	アルミニウム板	エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) エポキシウエターゾルCD-550LA)	ドクターブレード 2ミル	剥離しない	2H以上
15	アルミニウム板	アクリル樹脂 (大日本インキ (株) アクリルデック47-712)	ディップコート	剥離しない	3H以上
16	アルミニウム板	ウレタン樹脂 (日本ポリウレタン N2304)	ディップコート	剥離しない	3H以上
17	アルミニウム板	メラミン・アルキド樹脂 (大日本インキ (株) スーパーベッカミン L-117-60, ベッコゾール 1323-30-EL)	ディップコート	剥離しない	3H以上
18	ガラス板	エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) エポキシウエターゾルCD-550LA)	吹き付け	剥離しない	3H以上
19	アクリル板	エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) エポキシウエターゾルCD-550LA)	吹き付け	剥離しない	3H以上

表2のつづき

実施例	基板	樹脂	塗布方法	剥離試験	鉛筆硬度
20	ステンレス板	エポキシ樹脂(大日本インキ(株) )エポキシウオーターゾルCD- 550LA)	吹き付け	剥離しない	3H以上
21	アルミナ板	エポキシ樹脂(大日本インキ(株) )エポキシウオーターゾルCD- 550LA)	ディップコート	剥離しない	3H以上
22	ガラス板	エポキシ樹脂(大日本インキ(株) )エポキシウオーターゾルCD- 550LA)	ドクターブレード 6ミル	剥離しない	3H以上
23	ガラス板	エポキシ樹脂(大日本インキ(株) )エポキシウオーターゾルCD- 550LA)	ドクターブレード 6ミル	剥離しない	3H以上
24	ポリプロピレン布	エポキシ樹脂(大日本インキ(株) )エポキシウオーターゾルCD- 550LA)	ディップコート	-	-
25	ポリプロピレン繊維	エポキシ樹脂(大日本インキ(株) )エポキシウオーターゾルCD- 550LA)	ディップコート	-	-

表 2 の つづ き

比較例	基板	樹脂	塗布方法	剥離試験	鉛筆硬度
1	アルミニウム板	エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) ) エポキシウオーターゾル CD - 550 LA)	ドクターブレード 2 ミル	剥離する	-
2	アルミニウム板	エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) ) エポキシウオーターゾル CD - 550 LA)	ドクターブレード 2 ミル	剥離する	-
3	アルミニウム板	エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) ) エポキシウオーターゾル CD - 550 LA)	ドクターブレード 2 ミル	剥離する	-
4	アルミニウム板	エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) ) エポキシウオーターゾル CD - 550 LA)	ドクターブレード 2 ミル	剥離する	-
5	アルミニウム板	エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) ) エポキシウオーターゾル CD - 550 LA)	ドクターブレード 2 ミル	剥離する	-
6	アルミニウム板	エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) ) エポキシウオーターゾル CD - 550 LA)	ドクターブレード 2 ミル	剥離する	-
7	アルミニウム板	エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) ) エポキシウオーターゾル CD - 550 LA)	ドクターブレード 2 ミル	剥離しない	2 H 以上
8	アルミニウム板	エポキシ樹脂 (大日本インキ (株) ) エポキシウオーターゾル CD - 550 LA)	ドクターブレード 2 ミル	剥離する	-

【 0 0 2 0 】

【表 3】

表 3

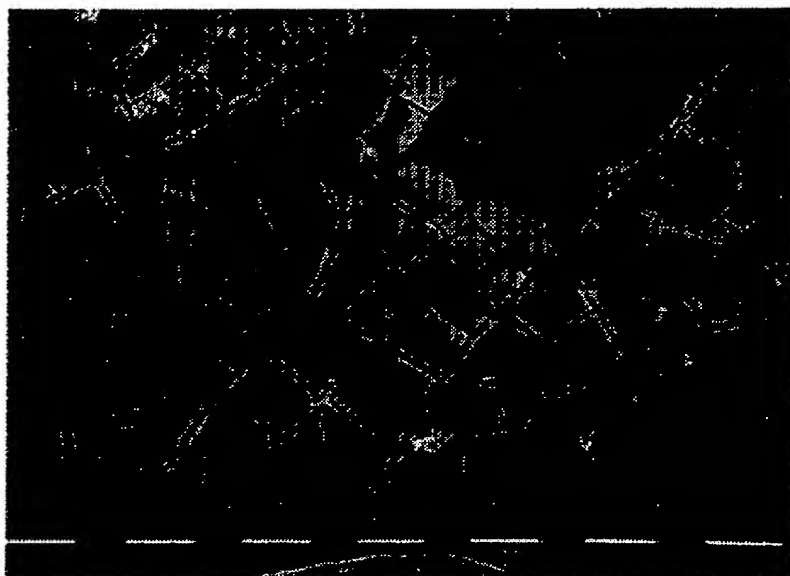
試料	塗布厚	アセトアルデヒド残存率 (%)				エチルメルカプタン残存率 (%)			
		15分	30分	45分	60分	15分	30分	45分	60分
		58	20	2	0	67	52	23	6
実施例 1	ドクターブレード 2 ミル	65	34	8	0	79	59	40	20
		75	41	21	6	82	64	46	28
		40	10	1	0	68	37	6	0
		100	98	97	96	100	100	100	98
比較例 7	ドクターブレード 2 ミル	50	13	1	0	59	40	10	2

\* 【図面の簡単な説明】

\* 【図 1】 図 1 は、本発明の物品表面上のシリカ膜金属組織の、電子顕微鏡写真（1000倍）である。

【図1】

図面代用写真

50  $\mu$ m

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/06			B 3 2 B 27/06	
C 0 1 B 33/12			C 0 1 B 33/12	C D
(72) 発明者 部坂秀樹			(72) 発明者 歌川敏男	
山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ ン工業株式会社内			大阪府大阪市城東区今福西6丁目2番61号 松下精工株式会社内	
(72) 発明者 斎藤辰夫			(72) 発明者 加藤健司	
山口県宇部市大字小串1978番地の25 チタ ン工業株式会社内			大阪府大阪市城東区今福西6丁目2番61号 松下精工株式会社内	
			(72) 発明者 村山拓也	
			大阪府大阪市城東区今福西6丁目2番61号 松下精工株式会社内	

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11) Publication number: **09001724 A**

(43) Date of publication of application: **07.01.97**

(51) Int. Cl

**B32B 9/00**  
**A61L 2/16**  
**A61L 9/18**  
**B05D 7/24**  
**B05D 7/24**  
**B32B 27/06**  
**C01B 33/12**

(21) Application number: **07172964**

(22) Date of filing: **16.06.95**

(71) Applicant: **TITAN KOGYO KK MATSUSHITA  
SEIKO CO LTD**

(72) Inventor: **KURIHARA TOKUMITSU  
MORIMITSU KOICHI  
BUSAKA HIDEKI  
SAITO TATSUO  
UTAGAWA TOSHIO  
KATO KENJI  
MURAYAMA TAKUYA**

**(54) PRODUCT HAVING SILICA FILM CONTAINING  
TITANIUM DIOXIDE**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a product having a silica film containing titanium dioxide, which has an excellent photocatalyst effect and has the excellent adhesive property with a base body and weather resistance.

**CONSTITUTION:** This product has a base body, a resin layer formed on the surface of the base body and a silica film, which contains titanium dioxide and is fixed on the resin layer. In this manufacturing method the surface of the resin layer formed on the surface of the base body is

covered with the paint, wherein the titanium dioxide is dispersed into a solution of an ester silicate, water and an arbitrary organic solvent and heating is performed at 400° or less.

**COPYRIGHT: (C)1997,JPO**